

ARENE

➤ Definiție

Hidrocarburile care au ca unitate structurală nucleul benzenic se numesc arene sau hidrocarburi aromatice.

➤ Clasificare

1. După numărul inelelor benzenice din moleculă, pot fi:

- ❖ *Hidrocarburi aromatice monociclice* – conțin un inel benzenic substituit sau nu, cu radicali alchil
- ❖ *Hidrocarburi aromatice policiclice* – conțin două sau mai multe inele benzenice, condensate sau izolate

I. ARENE MONOCICLICE

➤ Formula generală C_nH_{2n-6}

- Primul termen al seriei arenelor este **benzenul** (C_6H_6).
- Dacă nucleul benzenic se substituie cu radicali alchil se obțin *alchilbenzeni* sau *fenilalcani*

➤ Nomenclatura

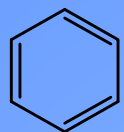
1. După regulile IUPAC:

- Alchilbenzenii se denumesc indicând numele și poziția radicalilor pe inelul aromatic
- Pentru alchilbenzenii disubstituiți, pentru a indica poziția substituenților, se folosesc notațiile: *orto* (o-), *meta* (m-), *para* (p-)
- Radicalul monovalent al benzenului se numește *fenil* iar cel divalent *fenilen*

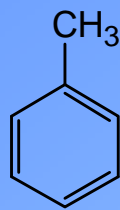
2. Denumiri uzuale: alchilbenzenii prezintă deseori denumiri uzuale, datorate deseori provenienței lor

ARENE

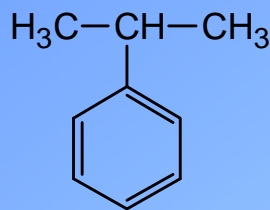
Ex.:



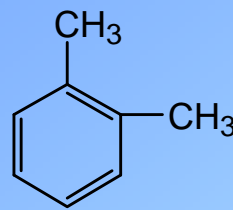
benzen



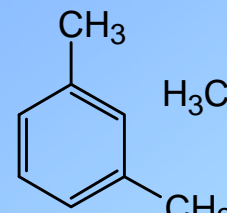
toluen
(metil-benzen)



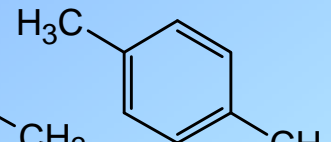
cumen
(izopropilbenzen)



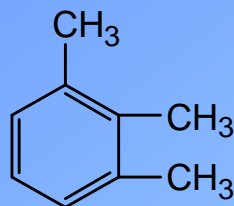
orto-xilen
(1,2-dimetil-benzen)



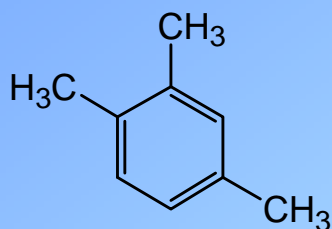
meta-xilen
(1,3-dimetil-benzen)



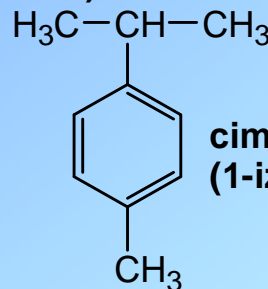
para-xilen
(1,4-dimetil-benzen)



hemimeliten
(1,2,3-trimetilbenzen)



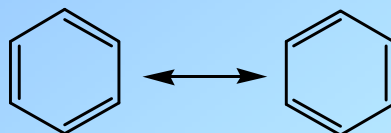
pseudocumen
(1,2,4-trimetilbenzen)



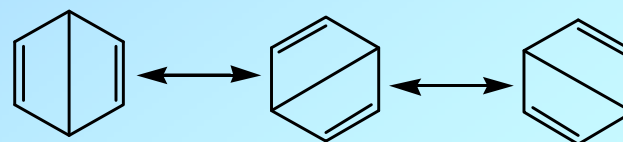
cimen
(1-izopropil-4-metil-benzen)

➤ Structura benzenului. Caracter aromatic

❖ Formulei moleculare a benzenului (C_6H_6) i s-au propus mai multe structuri. Dintre acestea cele mai importante sunt structurile propuse de Kekule (1858) și în mai mică măsură cele propuse de Dewar (1867).



Structuri Kekule



Structuri Dewar

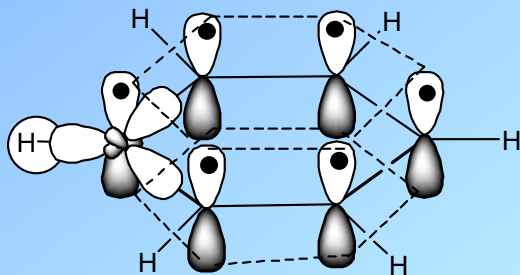
❖ Structurile Kekule nu sunt pe deplin satisfăcătoare deoarece, deși sunt confirmate de unele date experimentale, ele sunt contrazise de altele.

❖ Geometria moleculei de benzen

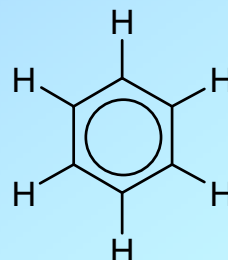
- S-a stabilit că benzenul are o structură simetrică de hexagon regulat, plan, cu laturi egale și unghiuri de 120° .
- Cele șase legături C-C au lungimea de $0,129\text{\AA}$, intermediară între lungimea legăturii simple ($1,54\text{\AA}$) și duble ($1,33\text{\AA}$).

❖ Structura benzenului în teoria mecano-cuantică (MOM) este descrisă astfel:

- Cei șase atomi de carbon hibridizați sp^2 sunt uniți între ei prin legături σ sp^2 - sp^2 iar cu cei șase atomi de hidrogen prin legături σ sp^2 - s.
- Fiecare atom de hidrogen posedă un orbital p nehibridizat monoelectronic, care se întrepătrunde în mod egal cu orbitalii p ai atomilor vecini, formând un orbital molecular extins, care acoperă toți atomii de C ai ciclului, în care se găsesc cei șase electroni π
- Ansamblul celor șase electroni din orbitalul molecular de legătură poartă numele de *sextet aromatic* și formează un nor electronic cu densitate mărită deasupra și dedesubtul planului moleculei de benzen.



geometria moleculei de benzen



structura reala a benzenului

ARENE

❖ Caracter aromatic:

- Huckel (1931) în urma calculelor mecano-cuantice efectuate, a ajuns la concluzia că toate **sistemele polienice conjugate, ciclice**, care posedă un număr de **(4n+2) electroni π** (n=0,1,2,3...) prezintă caracter aromatic.
- Caracterul aromatic se manifestă prin:
 - existența unui nor de electroni π , delocalizat pe întreg ciclul, care conduce la scăderea energiei electronice și apariția unui *curent de inel*
 - stabilitate termodinamică mare caracterizată prin energie de conjugare mare
 - reacții caracteristice de substituție electrofilă, nu de adiție

➤ Proprietăți fizice

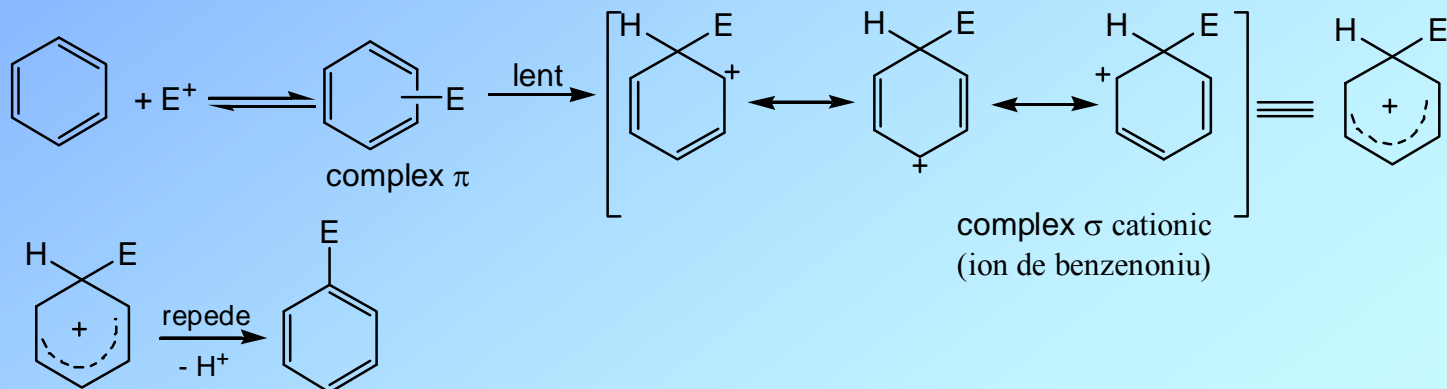
- Arenele prezintă puncte de topire mai ridicate față de omologii lor alifatici.
- Izomerii *para* prezintă puncte de topire mai ridicate decât cei *orto* și *meta*.
- Au densitate mai mare decât omologii lor saturați dar mai mică decât a apei.
- Hidrocarburile aromatice sunt în general insolubile în apă.

➤ Proprietăți chimice

1. Substituția electrofilă aromatică

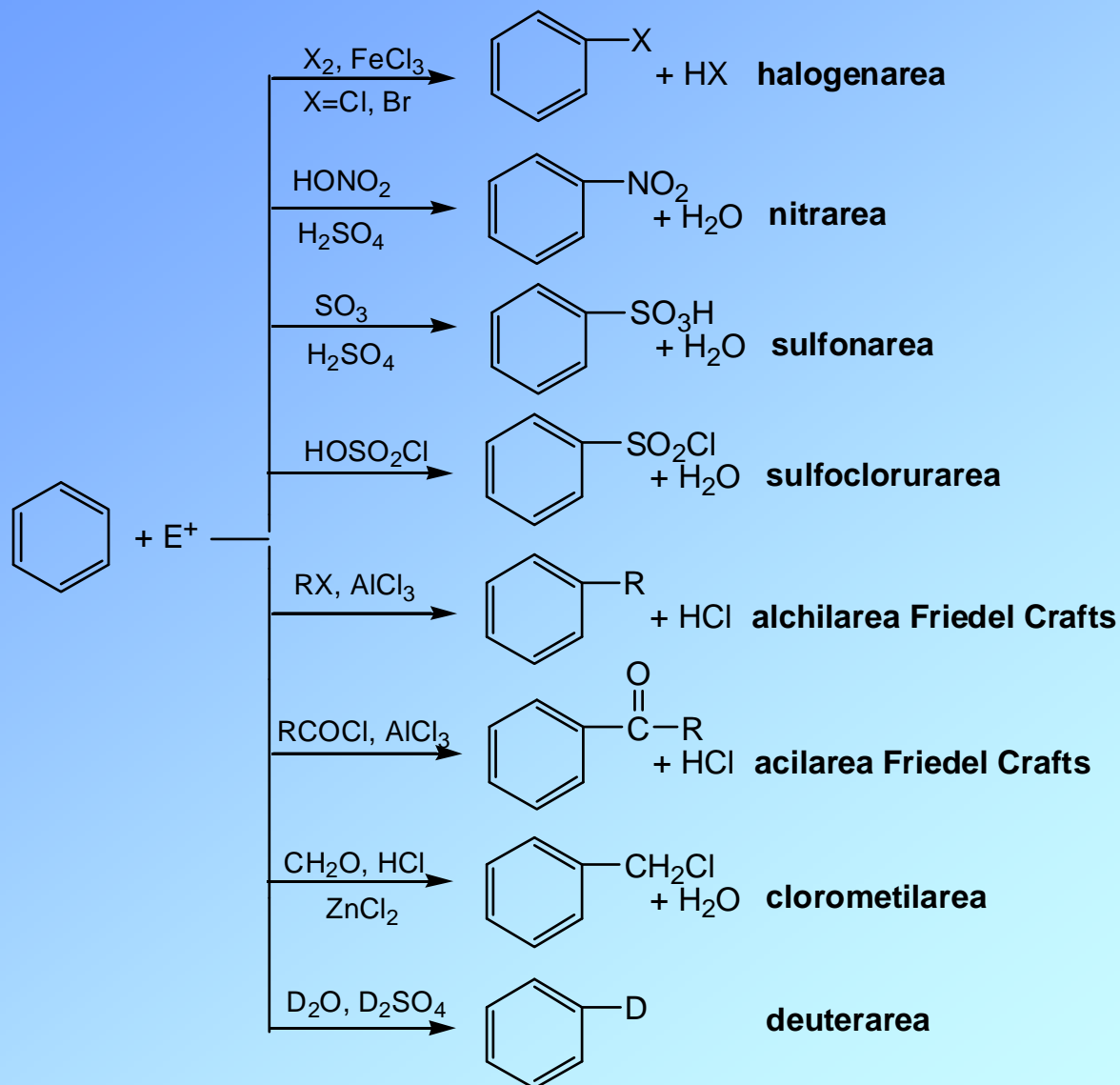
❖ Mecanismul reacției SE_{ar}

- Etapa I: Formarea reactantului electrofil (E^+)
- Etapa II: Formarea unui *complex π* de transfer de sarcină, între nucleul aromatic și reactantul electrofil
- Etapa III (lentă, determinantă de viteză): legarea reactantului electrofil la unul din atomii de carbon ai nucleului aromatic, cu formarea unui carbocation stabilizat prin rezonanță (*ion de benzenoniu* sau *complex σ*) și cu perturbarea sextetului aromatic
- Etapa IV (rapidă): pierderea unui proton (H^+) din carbocation și reformarea sistemului aromatic



ARENE

❖ Reacții de SE_{ar} ale benzenului

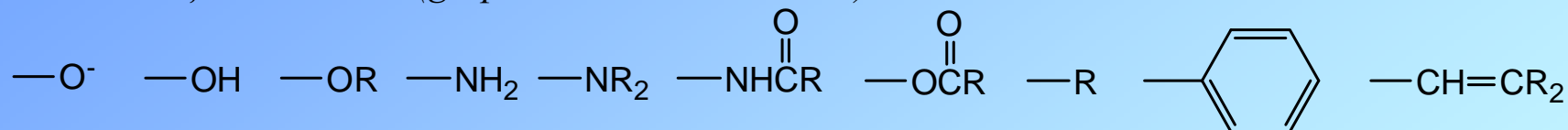


ARENE

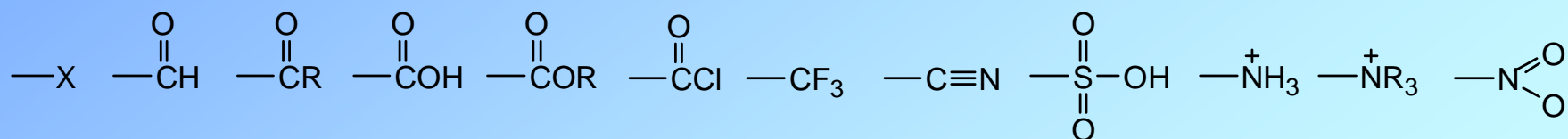
❖ Orientarea SE la arenele monosubstituite

- Poziția relativă în care intră noul substituent depinde de substituentul preexistent
- După modul cum influențează orientarea, substituienții se împart în două grupe:
 - **substituenți de ordinul I** – care activează nucleul aromatic și orientează noul substituent în pozițiile *orto*- și *para*-.
 - **substituenți de ordinul II** – dezactivează nucleul aromatic și orientează noul substituent în *meta*-.

▪ Substituenți de ordinul I (grupe donoare de electroni)



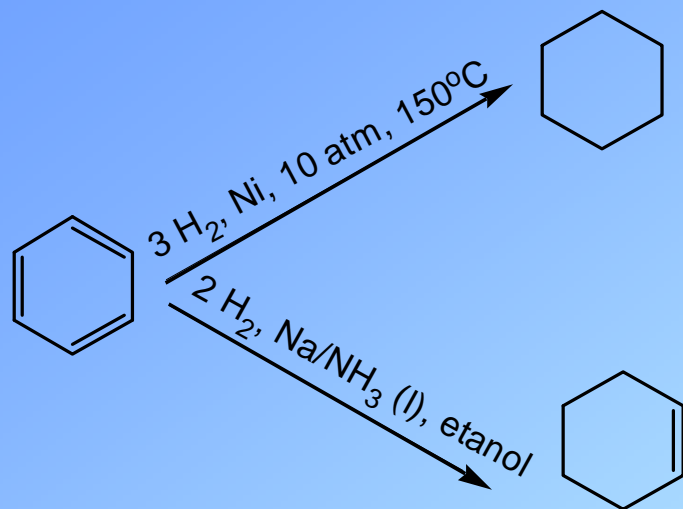
▪ Substituenți de ordinul II (grupe acceptoare de electroni)



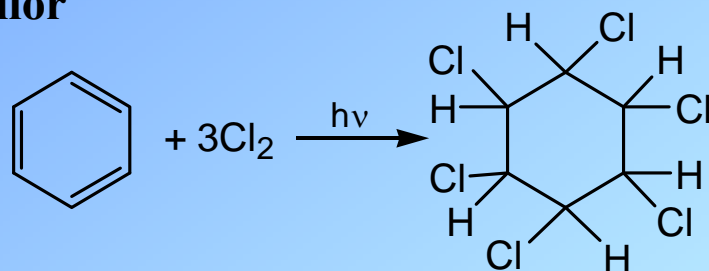
ARENE

2. Reacții de adiție

a. Adiția hidrogenului

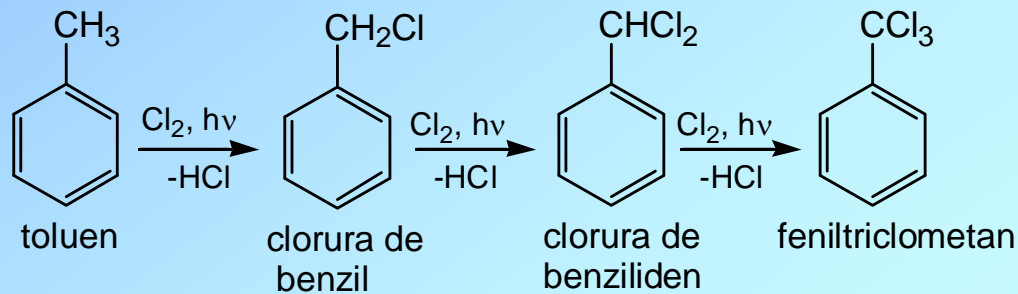


b. Adiția halogenilor

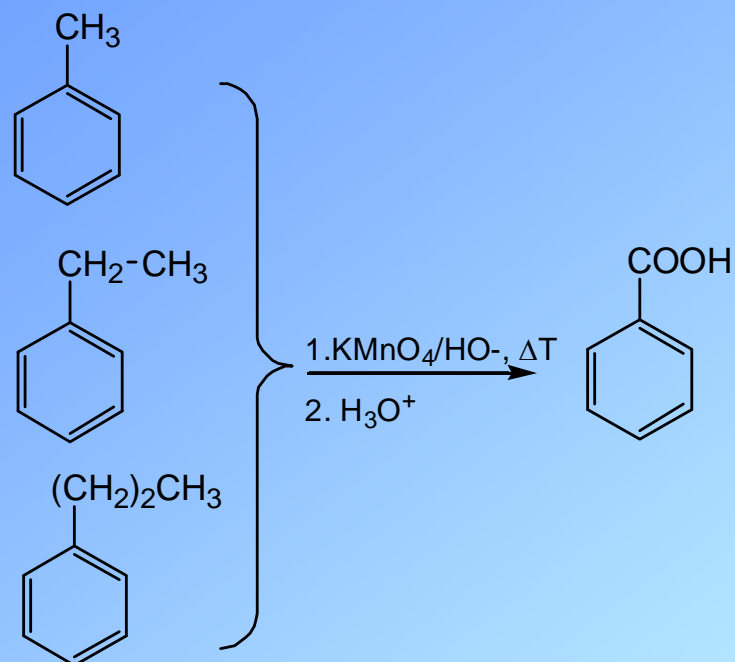


3. Reacții ale alchilbenzenilor

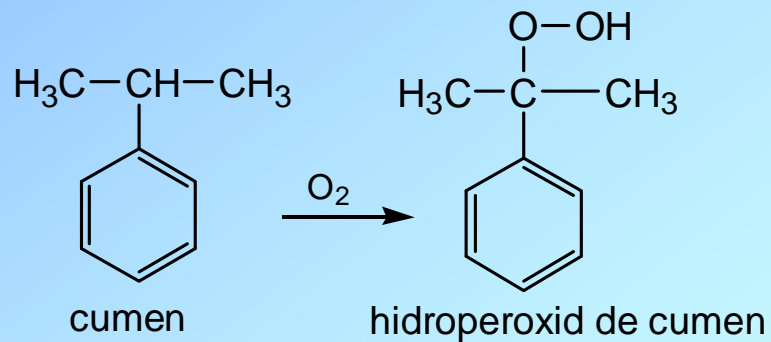
a. Reacția de halogenare



b. Reacția de oxidare



c. Reacția de autooxidare



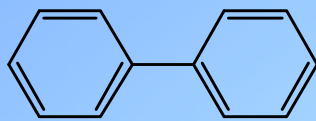
➤ Reprezentanți

- Hidrocarburile monociclice au utilizări ca solvenți și ca intermediari în sinteza organică
- **Benzenul** – utilizarea lui în prezent este limitată datorită efectului lui cancerigen
- **Toluenul** – utilizat ca solvent, în industria explozivilor, pentru obținerea trotilului și ca dizolvant pentru lacuri
- **Xilenii** – utilizați ca solvenți, în industria microscopică și ca materiale de plecare pentru obținerea acizilor ftalici
- **Izopropilbenzenul** (cumenul) – materie primă pentru obținerea fenolului și acetonei

II. ARENE POLICICLICE

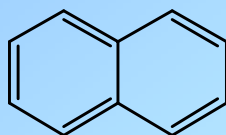
II.1. Hidrocarburi aromatice cu nuclee izolate

- Cel mai cunoscut reprezentant este **bifenilul**

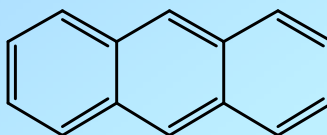


bifenil

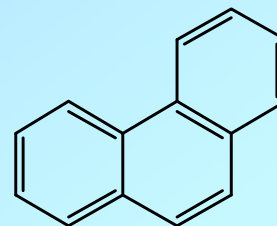
II.2. Hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate



naftalina



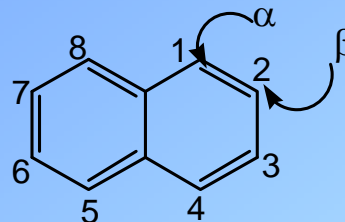
antracen



fenantren

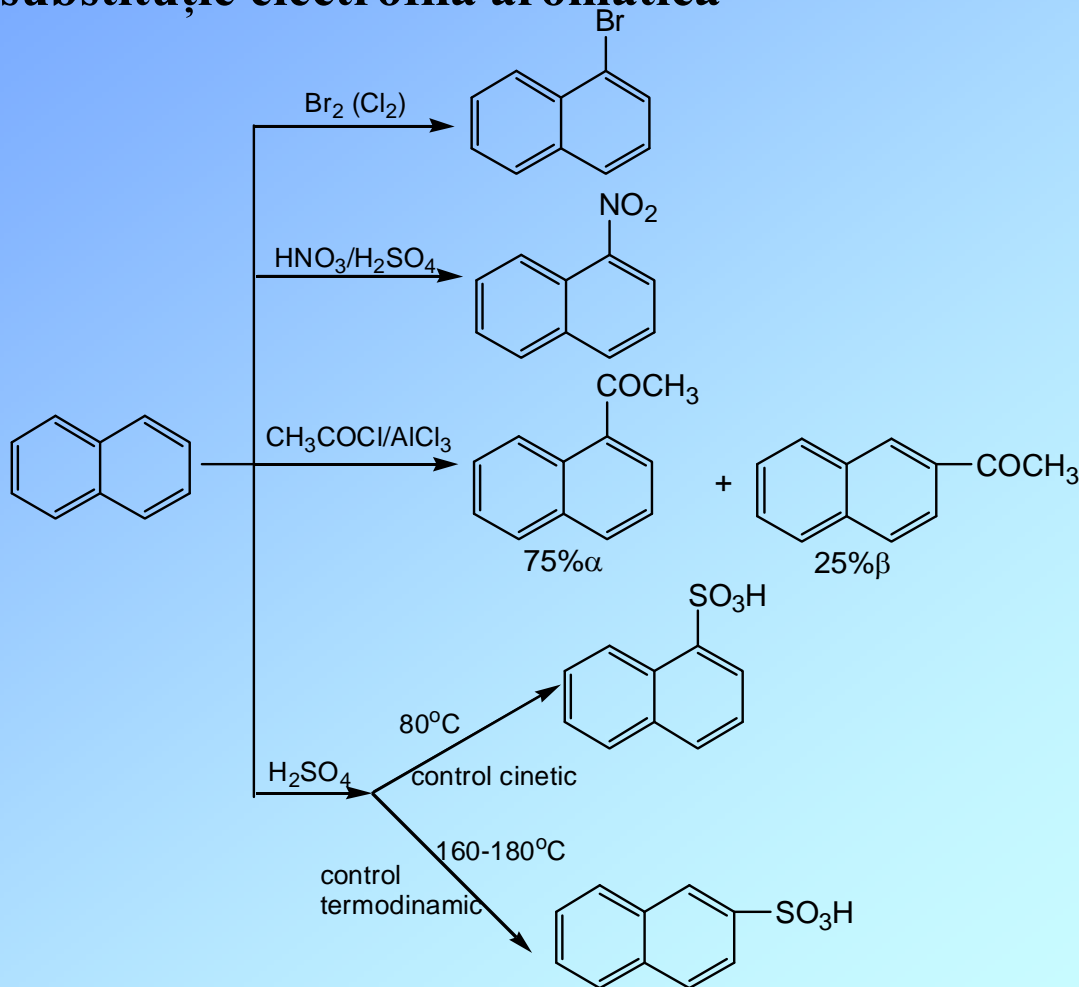
A. Naftalina

- Prezintă două poziții cu reactivitate diferită: α și β



➤ Proprietăți chimice

1. Reacții de substituție electrofilă aromatică

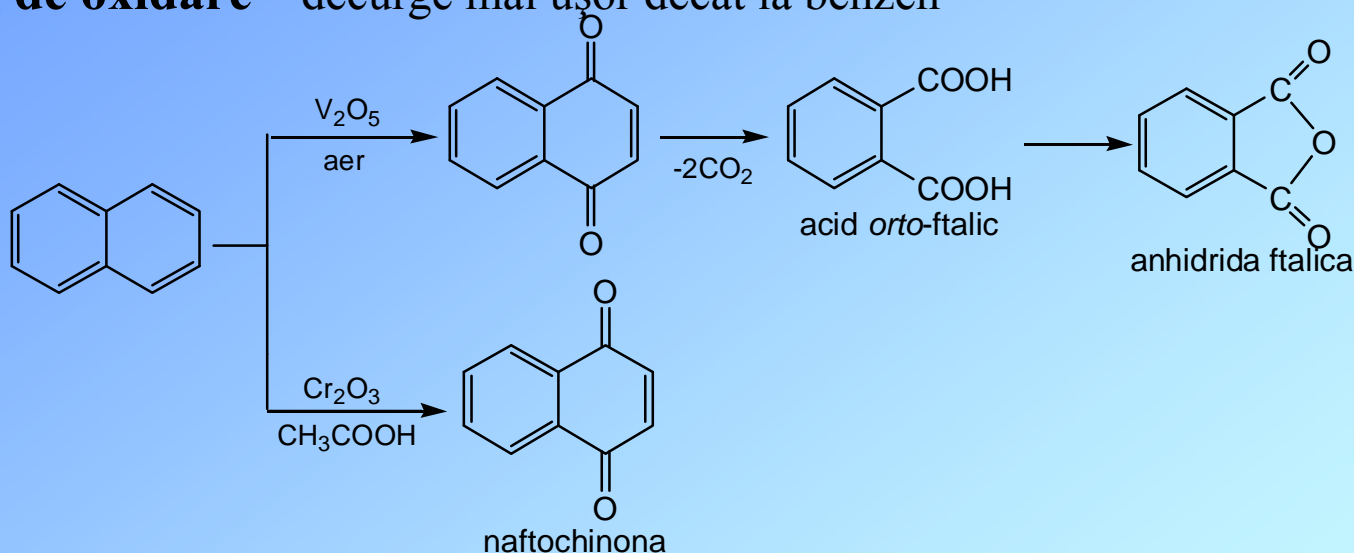


ARENE

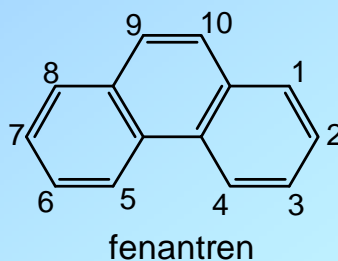
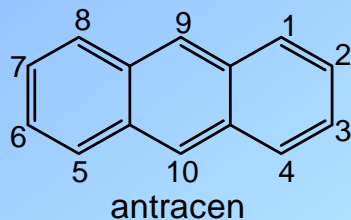
2. Reacții de adiție – naftalina dă reacții de adiție mai ușor decât benzenul



3. Reacții de oxidare – decurge mai ușor decât la benzen



B. Antracen. Fenantren

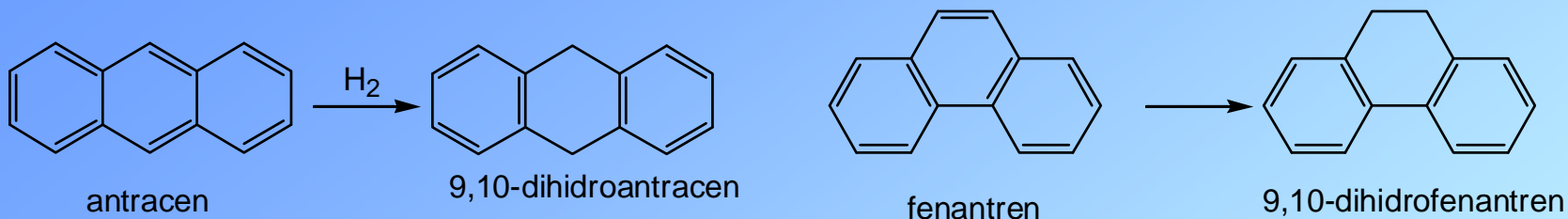


1,4,5,8 = poziția α
2,3,6,7 = poziția β
9,10 = poziția mezo

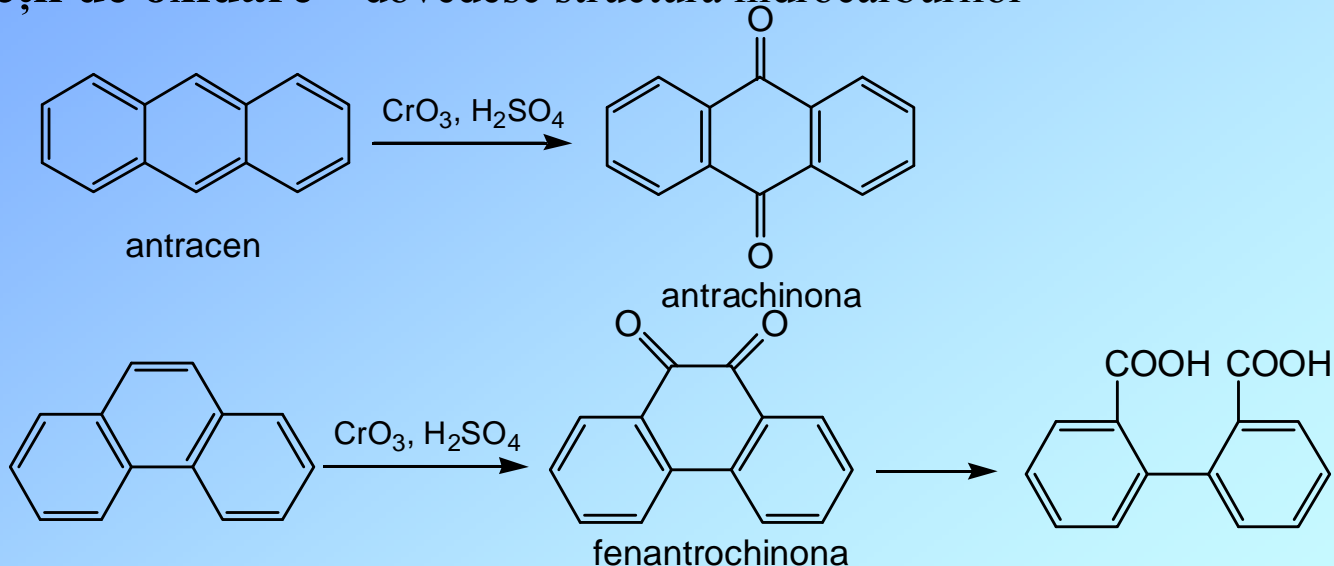
ARENE

- Antracenul a fost descoperit alături de fenantren, în gudroanele cărbunilor de pământ
- În antracen inelele sunt condensate liniar, iar în fenantren sunt condensate angular

1. Reacții de adiție – decurg predominant în pozițiile 9, 10



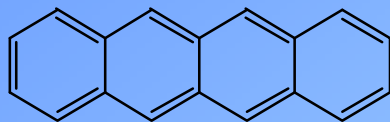
2. Reacții de oxidare – dovedesc structura hidrocarburilor



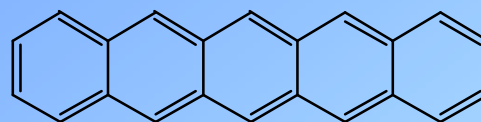
- **Antracenul** servește la obținerea antrachinonei, materia primă pentru coloranți
- **Fenantrenul** stă la baza structurilor a numeroși compuși naturali: steroli, hormoni, alcaloizi din clasa morfinei

II.3. Hidrocarburi aromatice policiclice superioare

A. Condensate liniar – numite și **acene**, omologi ai antracenului

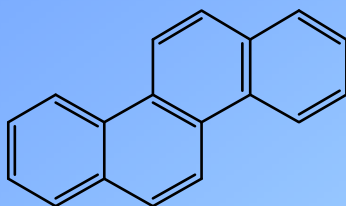


tetracen

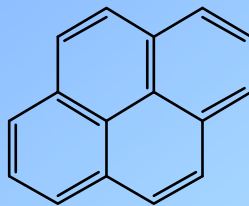


pentacen

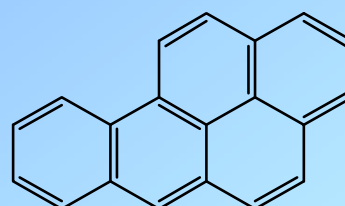
B. Condensate angular – numite și **fene**, omologi ai fenantrenului. Sunt puternic fluorescente și unele prezintă acțiune cancerigenă.



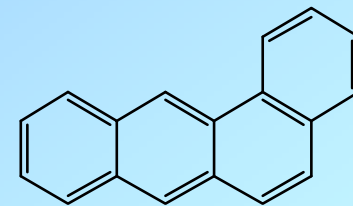
crisen



piren

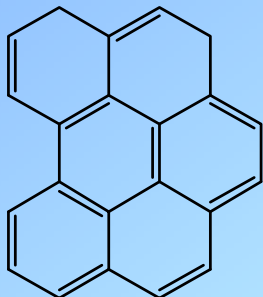


3,4-benzpiren

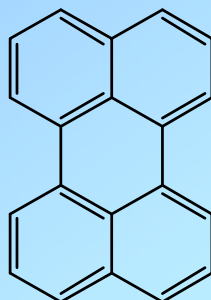


1,2-benzantracen

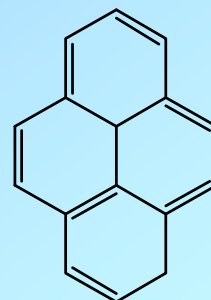
C. Pericondensate – au mai mult de trei nuclee condensate astfel încât să conțină atomi de carbon comuni la trei nuclee. Majoritatea sunt prezente în gudroanele cărbunilor de pământ și sunt puternic cancerigene.



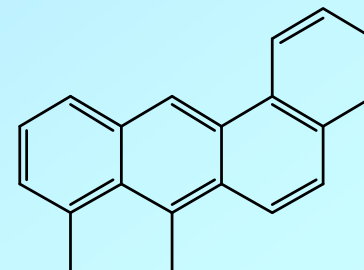
benzperilen



perilen



piren



colantren

COMPUȘI HALOGENAȚI

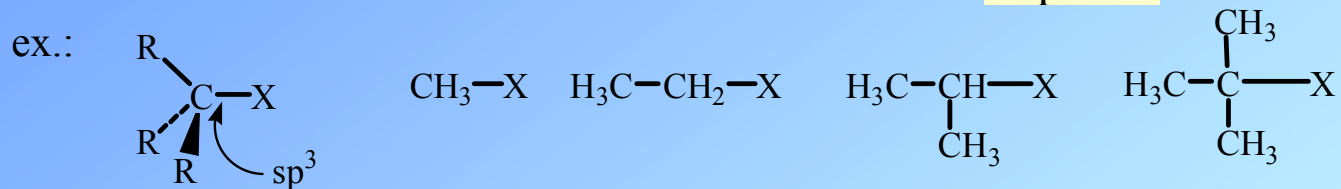
➤ Definiție

Sunt compușii organici rezultați prin substituirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen din hidrocarburi cu atomi de halogen (F, Cl, Br, I).

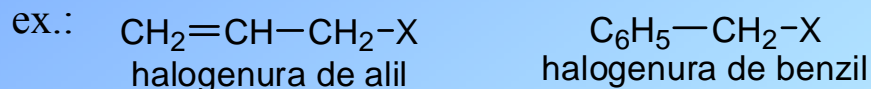
➤ Formula generală: **(Ar)R-X**, X= F, Cl, Br, I

➤ Clasificare

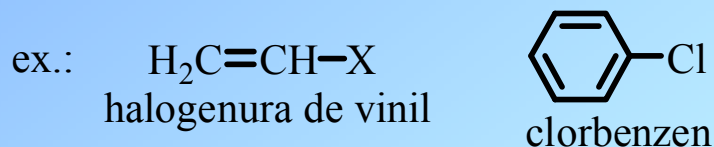
❖ Derivați halogenați alchilici (cu reactivitate normală) $C_{sp^3}-X$



❖ Derivați halogenați alilici sau benzilici (cu reactivitate mărită) $C_{sp^2}-C_{sp^3}-X$



❖ Derivați halogenați vinilici sau arilici (cu reactivitate scăzută) $C_{sp^2}-X$

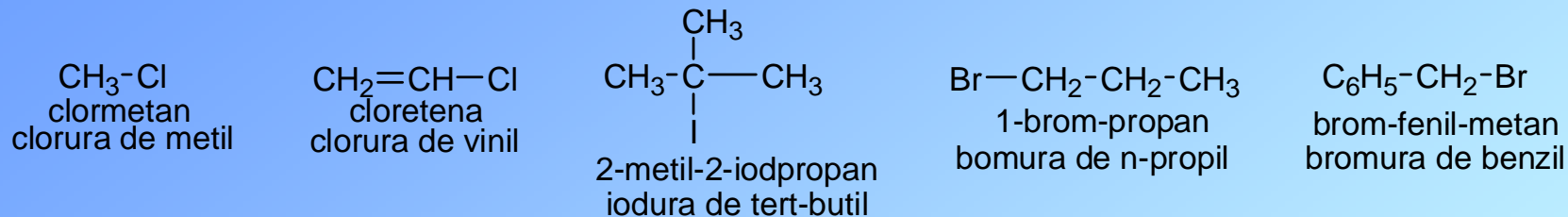


COMPUȘI HALOGENAȚI

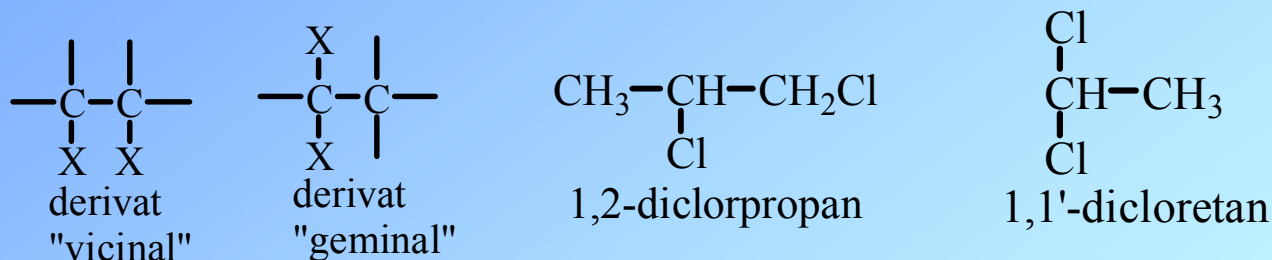
➤ Nomenclatura

1. Denumiri IUPAC:

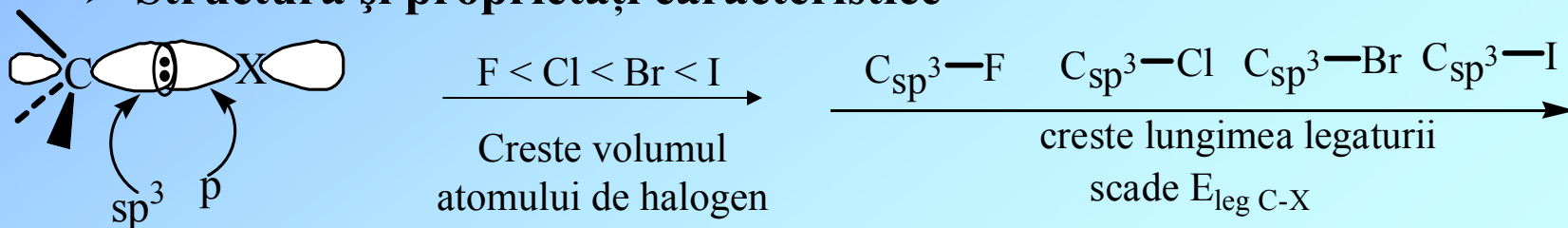
- adăugând numele halogenului ca prefix la numele hidrocarburii de la care provin
- ca halogenuri ale radicalilor de hidrocarburi



2. Denumiri uzuale: CHCl_3 cloroform



➤ Structura și proprietăți caracteristice



COMPUȘI HALOGENAȚI

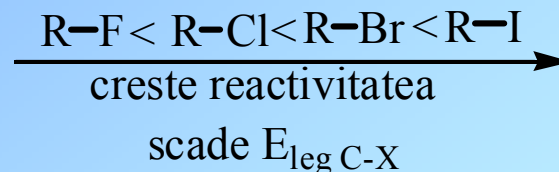
➤ Proprietăți fizice

- primii termeni sunt gazoși, cei nesaturați sunt lichizi
- derivații primari au puncte de fierbere superioare izomerilor lor
- sunt insolubili în apă, solubili în solvenți organici
- au densitate mai mare decât apa

➤ Reactivitatea chimică

❖ **Reactivitatea compușilor halogenați**, funcție de:

- natura halogenului
- natura radicalului hidrocarbonat



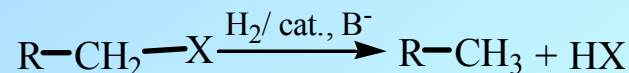
A. Proprietăți generale ale compușilor halogenați

1. Reacția de reducere a halogenului

a. *Reducerea catalitică*

b. *Reducerea cu acid iodhidric*

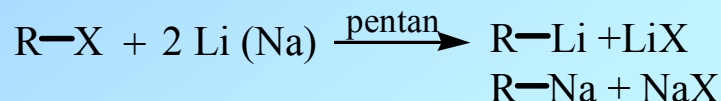
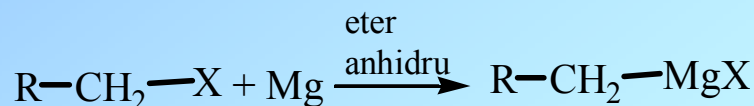
c. *Reducerea cu hidruri complexe*



d. *Reducerea cu metale și acizi Zn/HCl/CH₃COOH*

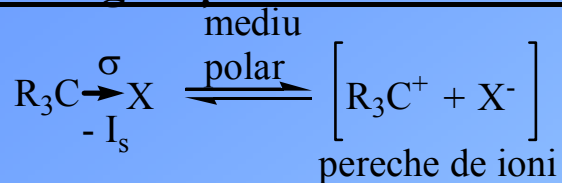
e. *Reducerea cu sodiu și alcool terț-butilic sau etilic*

2. Reacția cu metalele de obținere a compușilor organo-metalici

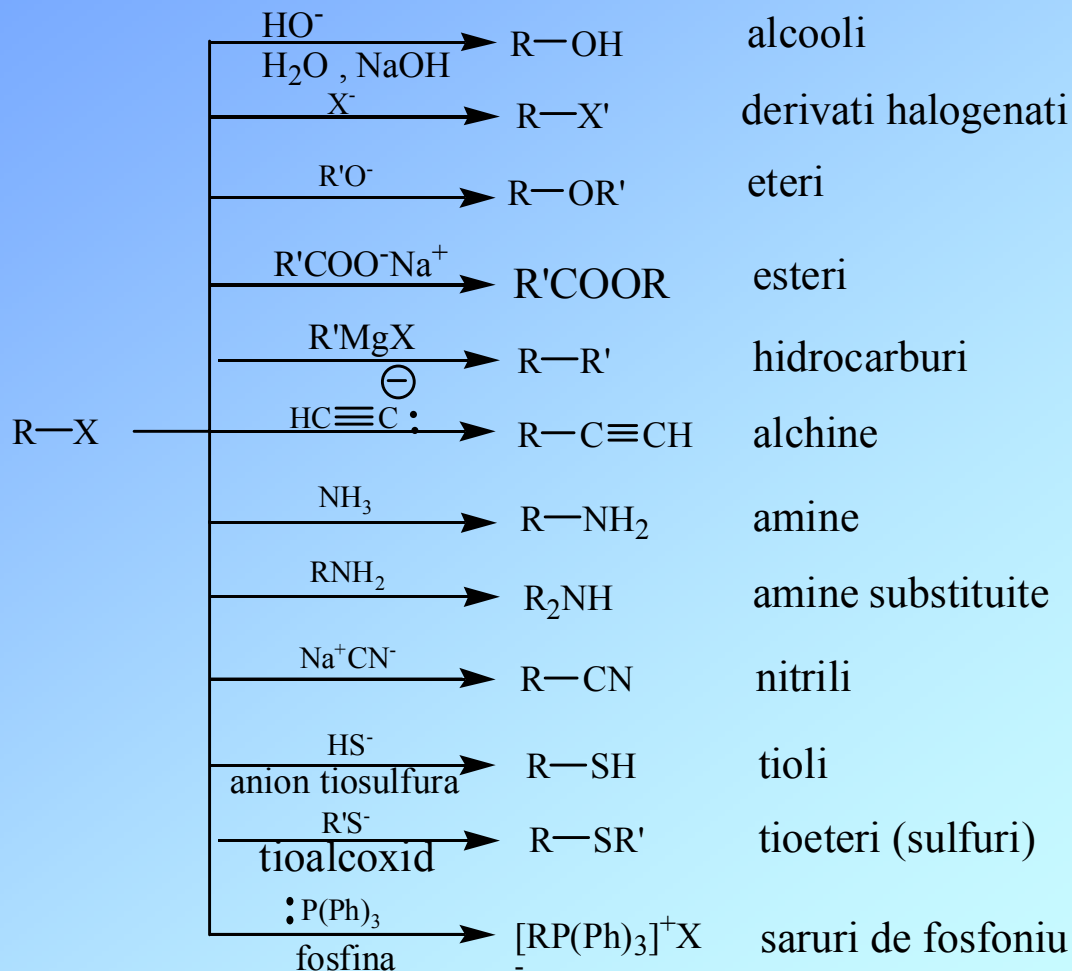
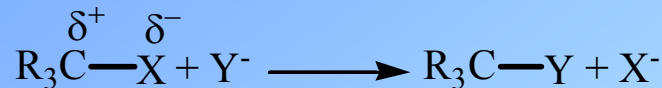


COMPUȘI HALOGENAȚI

B. Derivați halogenati – substraturi electrophile

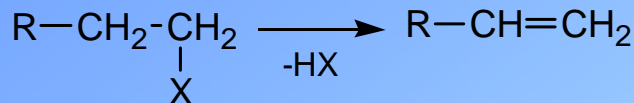


1. Substituția nucleofilă



COMPUȘI HALOGENAȚI

2. Reacția de eliminare



➤ Utilizări. Reprezentanți

❖ Solvenți

CH_2Cl_2
diclormetan
(decofeinizarea cafelei)

CCl_4
tetraclorura de carbon
(toxic, cancerigen)

$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$
1,1,1-triclorețan

❖ Anestezice

CHCl_3
cloroform
(toxic, carcinogen)

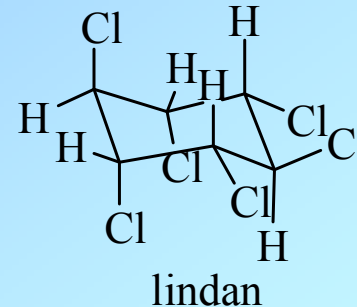
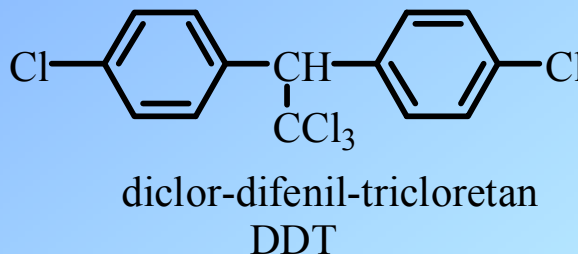
CF_3CHClBr
halotan

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
clorețan

❖ Agenți frigorifici

CF_2Cl_2
freon 12

❖ Pesticide



❖ Derivați halogenați naturali

